Prix Laroze 1898 (2)

15

Prix Laroze

1898

Vigneron

Mémoire présenté pour l'obtention du Prix Laroze

ECOLE SUPÉRIEURE de PHARMACIE de PARIS
28 JUIN 98

Observations sur la Méthode d'Analyse Qualitative des Métaux compris dans le 4ème Tableau et suivants.

par P. Vigneron.
Etudiant de 3ème année à l'Ecole Supérieure de Paris.

Le 28 Juin 1898.

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

Examen d'une Liqueur débarassée des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré en milieu acide et ne contenant pas d'acide organique laissant un dépôt de charbon par calcination

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

Le premier soin est de chasser l'hydrogène sulfuré par ébullition, de traiter une prise d'essai par quelques gouttes d'acide azotique pour peroxyder le fer et de voir enfin si, après addition de chlorhydrate d'ammoniaque en excès, l'ammoniaque donne un précipité. — Supposons l'existence de ce dernier : dissous dans un peu d'acide chlorhydrique ou azotique étendus, il permet de découvrir facilement la présence de phosphates, d'oxalates alcalino-terreux ainsi que celle du fer. L'oxalate pourra d'ailleurs aussi se reconnaître par le carbonate qu'il laissera au résidu de la calcination d'une partie de ce précipité ; ce carbonate, traité par un acide étendu, dégagera l'acide carbonique qui dès lors caractérisera l'oxalate et il laissera pour résidu la silice, s'il y en a : la perle au sel de phosphore achèvera la détermination de cette dernière. En effet les fluorures alcalino-terreux se trouvent aussi dans ce résidu et devront y être cherchés par l'action de l'acide sulfurique qui, à une douce chaleur, fera dégager l'acide fluorhydrique caractérisé par son action sur le verre.

Enfin, si l'on a trouvé de l'acide oxalique, on cherche le manganèse par calcination avec la potasse et le chlorate de potasse. —

Ces essais préliminaires effectués supposons tous les corps du groupe dans la liqueur à l'exception du fer pour un instant. Dans ce cas, Monsieur Villiers a indiqué cette année une méthode qui donne d'excellents résultats si on la suit de point en point. Elle consiste à détruire d'abord l'acide oxalique, puis à éliminer

l'acide phosphorique à l'état de phosphate ferrique en milieu légèrement acétique. L'acide borique est ici négligé, vu la solubilité des borates alcalino-terreux dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Dans cette méthode, il est bien recommandé d'ajouter juste la quantité suffisante de perchlorure de fer pour obtenir une liqueur limpide, puis d'étendre d'eau distillée avant de faire bouillir: tout ceci, dans le but d'éviter que les alcalinoterreux ne soient englobés dans le précipité mixte de phosphate et d'acétate ferriques.

A ce sujet, j'ai remarqué que le but est atteint plus facilement si déjà on étend la solution contenant les phosphates avant l'adjonction du perchlorure de fer; de plus, pour une même quantité de phosphate il faut alors moins de perchlorure de fer, ce qui évite une dilution toujours assez grande de la liqueur. - En outre, il arrive que dans une liqueur trop concentrée, l'addition de perchlorure de fer même en quantité notable ne donne que difficilement une liqueur limpide et que de plus à l'ébullition il devienne impossible d'obtenir un liquide surnageant incolore ou même limpide. Ce fait tient à la présence d'un excès d'acétate ferrique : en effet, si alors, par un courant d'hydrogène sulfuré (on est ici en milieu acide), on réduit le fer au minimum, étend d'eau et ajoute enfin quelques gouttes seulement de Fe^2Cl^6, l'opération réussit bien. -

Supposons maintenant l'existence du fer dans la liqueur primitive; nous l'avons amené à l'état de sel de sesquioxyde; mais ici, nous ne sommes plus, comme dans le cas précédent, maîtres de cette quantité de fer, qui souvent rend l'opération impossible si on ne la réduit pas au préalable pour ajouter ensuite quelques gouttes seulement

de perchlorure après dilution de la liqueur.

On pourrait objecter qu'il serait plus simple alors de ne pas commencer par peroxyder le fer : cela est vrai, mais n'est plus applicable si la liqueur contenait de l'acide oxalique et que pour le détruire, on préfère à la calcination le procédé plus simple et plus rapide indiqué par Mr Villiers au moyen d'un sel de manganèse.

Aussi, en présence à la fois de phosphates, d'oxalates alcalinoterreux et de fer, m'a-t-il semblé avantageux de combiner comme suit les réactions précédentes avec l'ancienne méthode.

Les essais préliminaires ayant été effectués et ayant donné des résultats positifs, précipiter la liqueur en présence d'une quantité suffisante de chlorhydrate d'ammoniaque, par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque simultanément : on obtient ainsi un précipité P et une liqueur L.

Examen du précipité P.

Le traiter, après lavage à l'eau chargée d'H^2S, par $HCl_{1/5}$ qui, à froid, laisse indissous les sulfures de nickel et de cobalt et qui seront traités ainsi que l'indique Mr Villiers. La nouvelle liqueur L' sera en grande partie neutralisée par le carbonate de soude, étendue d'eau, additionnée d'un excès d'acétate de soude, puis de quelques gouttes de Fe^2Cl^6 et enfin mise à bouillir. On obtient ainsi de bons résultats et l'on est dispensé de réduire le fer qui l'a été et y ~~est~~ serait resté, depuis le passage de H^2S en milieu acide lors de la première partie de l'analyse, si l'on avait pas eu à détruire l'acide oxalique ; mais comme cette dernière opération a précédé la précipitation par le sulfhydrate, celui-ci a ramené le fer au minimum. On est donc dans les meilleures conditions.

Le précipité contenant le phosphate ferrique, traité par la potasse bouillante lui abandonnera son alumine qui a été précipitée en même temps ainsi que la majeure partie du chrome,

Si alors du chrome était passé en solution dans la potasse, il faudrait évaporer à sec en présence de chlorate de potasse, calciner et procéder ensuite comme il est indiqué en analyse quantitative.
Enfin la liqueur acétique, débarrassée de l'acide phosphorique, traitée par H^2S abandonnera le zinc à l'état de sulfure de zinc blanc. Quelquefois cependant, il pourra être mélangé de traces des sulfures de nickel ou de cobalt; dans ce cas pour l'obtenir blanc, il suffit de dissoudre ce précipité dans un peu d'HCl au $\frac{1}{5}$, d'ajouter quantité suffisante d'acétate de soude pour être en milieu acétique: dans ces conditions, il reste suffisamment d'H^2S pour que le sulfure de zinc précipite sans qu'il soit nécessaire d'en ajouter. Le traitement à l'HCl au $\frac{1}{5}$ en présence d'un excès d'H^2S a éliminé les traces des sulfures de nickel ou de cobalt qui étaient restés. On oxyde par AzO^3H et Un traitement à l'ammoniaque, à l'ébullition, éliminera le reste des sesquioxydes et dans la liqueur ainsi obtenue, le carbonate de soude à l'ébullition précipitera les terres et la magnésie qui étaient combinés à l'acide phosphorique ou à l'acide oxalique. Si l'on ne veut pas faire double recherche on joint ce précipité à celui que fournit la liqueur L par le carbonate d'ammoniaque.–
Cette méthode est non seulement commode pour rechercher les alcalino-terreux précipités avec les oxydes du 4ième tableau, mais elle l'est aussi pour la recherche pas toujours facile de l'alumine et surtout du zinc en présence de fer et de chrome. Aussi est-elle encore avantageuse pour ce dernier usage, même en l'absence d'alcalino-terreux, l'acétate de soude seul, à l'ébullition, précipitant totalement le fer et l'alumine, tout comme en présence d'acide phosphorique.

<u>Examen de la Liqueur L.</u> On commence par la débarrasser de l'excès de sulfhydrate par ébullition avec un peu d'HCl ou avec un oxyde tel que l'oxyde de bismuth hydraté. On filtre.

Examen de la liqueur débarrassée des métaux précipitables par le Sulfhydrate d'Ammoniaque. (Suite)

Ainsi préparée, cette liqueur peut servir :

1° à la recherche des terres et des alcalins

2° à la recherche des acides non volatils autres que les acides chlorhydrique et azotique ajoutés ainsi qu'à celle des terres et de la magnésie.

A cet effet, on en fait 2 parts, une pour chacune des recherches indiquées. Soient A et B ces parts.

1° <u>Recherche des acides non volatils</u> sur <u>A</u>.

On la fait bouillir avec un peu de Soude et de carbonate de soude, surtout dans le but d'éliminer les sels ammoniacaux, on filtre et dans la liqueur neutralisée soit par l'acide acétique, soit par l'acide azotique, on procède comme dans la marche habituelle. Ce procédé a l'avantage de donner pour la recherche des acides une liqueur ne renfermant absolument que les métaux alcalins : ce qu'il est quelquefois difficile d'obtenir par la méthode habituelle, soit que certains métaux passent à l'état de bicarbonates ou de carbonates doubles, soit qu'ils s'oxydent pendant la filtration comme c'est le cas du cuivre ; Et alors on trouve parfois un précipité par un réactif général qui n'en devrait pas donner : c'est cet inconvénient qui est ici évité. Bien assurément, on obtient toujours un précipité lors de la précipitation par l'azotate d'argent, mais on isole facilement ce chlorure d'argent par digestion à une douce chaleur du précipité argentique avec une solution à 15 gr. pour 100 de bicarbonate d'ammoniaque ; le résidu insoluble dans ce réactif servira à trouver les acides bromhydrique et iodhydrique. - Quant aux acides chlorhydrique et azotique qui peuvent exister dans la liqueur primitive, on les trouvera facilement sur cette dernière, le 1er en caractérisant

le chlore qui en dérive par le réactif de Mr Villiers, le second par le réactif sulfo-phénique ou simplement par le cuivre et l'acide sulfurique.

<u>Remarque</u>. Lors de l'ébullition avec le carbonate de soude, la baryte, la strontiane, la chaux, la magnésie ont été précipités. Un simple lavage du précipité avec un peu de chlorhydrate d'ammoniaque suffira pour entraîner une quantité de magnésie telle qu'il soit possible de la caractériser par la formation du phosphate ammoniaco-magnésien. Comme d'autre part, l'analyse de la liqueur précédente a indiqué la présence ou l'absence des acides phosphorique et sulfurique, l'ensemble de toutes ces données peut fournir des indications utiles pour le traitement de la 2ième partie B: par exemple s'il y avait à la fois absence de magnésie, d'acide phosphorique et d'acide sulfurique, on éviterait le traitement à l'eau de baryte qui rend si longue la fin d'une analyse et qui souvent fait considérer comme sel de soude un résidu qui n'en est pas.

2°. <u>Recherche des terres, de la magnésie et des Alcalins sur B</u>.

On procède comme à l'ordinaire. Ici les résultats pour la strontiane sont souvent négatifs quand elle est en faible proportion à côté de la baryte et de la ~~strontiane~~ chaux. _ J'ai pensé à utiliser pour sa recherche la propriété qu'a son platinocyanure de se déshydrater partiellement à 100° pour devenir rouge-pourpre: chauffé vers 140°, il devient anhydre et blanc et alors la moindre trace d'humidité, un simple souffle suffit pour faire réapparaître la teinte pourprée.

Wurtz, dans son dictionnaire, indique à l'article „Platinocyanure" de le préparer en partant de l'acide platinocyanhydrique et du carbonate de strontiane ou bien par décomposition du

du platinocyanure de cuivre par l'eau de strontiane.
On peut aussi l'obtenir, mélangé de platinocyanure double de potassium et de strontium par double décomposition entre un sel haloïde de strontium et le platinocyanure de potassium.
Le platinocyanure double possède les mêmes propriétés et donne même une coloration plus foncée, il y a donc avantage à opérer en présence d'un excès de réactif.
Si par exemple, sur un papier à filtre imbibé d'une solution de platinocyanure de potassium et séché, on ajoute une goutte de bromure de strontium et que l'on sèche à nouveau sur une plaque chauffante, on constate les variations de couleur indiquées.
La baryte donne sensiblement la même teinte, mais avec liseré vert. La chaux, à une température un peu plus élevée une coloration rouge brique.
J'ai essayé, en vain jusqu'ici, de caractériser la strontiane à côté de la chaux par ce réactif : Cependant, en chauffant un peu les solutions, additionnées d'un peu de cyanure de potassium, dans un verre de montre et regardant par réflexion sur un fond noir, j'ai toujours obtenu un liseré vert foncé avec la strontiane ; avec les sels haloïdes de calcium, les résultats n'ont pas été constants, mais le plus souvent négatifs et il est possible qu'en continuant l'étude de ces réactions, on arrive au résultat cherché.
Néanmoins, cette réaction, étant sensible puisqu'elle n'exige qu'une goutte de solution, peut être utilisée de la façon suivante pour la recherche de la strontiane en éliminant ainsi la chaux et la baryte par les méthodes connues :
Amener les alcalinoterreux à l'état d'azotates secs ; on peut à cet effet les chauffer quelques minutes jusque 170°-180° ; puis les traiter avec soin par trituration avec un mélange à parties égales d'éther et d'alcool anhydres, vérifier que les dernières portions du dissolvant

éthero-alcoolique ne renferment plus de chaux. Il est évident que l'on s'était assuré auparavant de la présence de la chaux comme d'habitude en profitant de la solubilité de son sulfate.

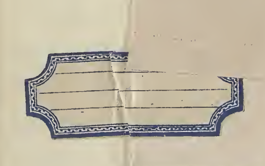
Puis on dissout ces azotates dans un peu d'eau, les précipite par le carbonate de soude à l'ébullition et transforme ces carbonates de baryte et de strontiane en chlorures ou bromures ; enfin on élimine à chaud la baryte par l'acide hydrofluosilicique et dans la liqueur concentrée par évaporation, essaie la réaction précitée au platinocyanure. S'il était resté la moindre trace de baryte, on en serait averti par le liséré vert, il faudrait recommencer la précipitation par l'acide hydrofluosilicique.

Paris, le 27 Juin 1898

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

Vigneron
Étudiant en pharmacie de 3ème année
à l'École Supérieure de Paris.

P. S. Ci-joint un papier imbibé de platinocyanure de potassium et de bromure de strontium : chauffé, il donnera la coloration pourpre indiquée. – De même un autre pour le chlorure de baryum.



éthero-alcoolique ne renferment plus de chaux. Il est évident que l'on s'était assuré auparavant de la présence de la chaux comme d'habitude en profitant de la solubilité de son sulfate. Puis on dissout ces azotates dans un peu d'eau, les précipite par le carbonate de soude à l'ébullition et transforme ces carbonates de baryte et de strontiane en chlorures ou bromures ; enfin on élimine à chaud la baryte par l'acide hydrofluosilicique et dans la liqueur concentrée par évaporation, essaie la réaction précitée au platinocyanure. S'il était resté la moindre trace de baryte, on en serait averti par le liseré vert, il faudrait recommencer la précipitation par l'acide hydrofluosilicique.

Paris, le 25 Juin 1898

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

Vigneron

Étudiant en pharmacie de 3ème année
à l'École Supérieure de Paris.

P. S. Ci-joint un papier imbibé de platinocyanure de potassium et de bromure de strontium : chauffé, il donnera la coloration pourpre indiquée. De même un autre pour le chlorure de baryum.

